

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-287061

(43)Date of publication of application : 17.12.1991

(51)Int.Cl.

G01N 27/406

G01N 27/416

(21)Application number : 02-088164

(71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing : 04.04.1990

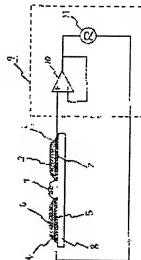
(72)Inventor : NAKAHARA TAKESHI

## (54) GASEOUS HYDROGEN SENSOR ELEMENT

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To stably detect gaseous hydrogen without dispersion in measurement by constituting the above sensor element in such a manner that the electrode connected to a proton conductor contg. an electrolyte at a lower ratio has the lower sensitivity to hydrogen than the sensitivity to hydrogen of the electrode connected to a proton conductor contg. the electrolyte at a higher ratio.

**CONSTITUTION:** The content of the electrolyte in the proton conductor 1 is so adjusted as to be higher than the content of the electrolyte in the proton conductor 4. The protons 1, 4 are connected by the conductors 3, 6, 7 and the electrode 5 having the lower sensitivity to the hydrogen than the sensitivity to the hydrogen of the electrode 2 connected to the proton 1 is connected to the proton 4. A detector 9 directly measures a potential difference and consists of a voltage follower 10 and a pen recorder 11. The relation between the measured value by the detector 9 and the concn. of the gaseous hydrogen is previously measured and the concn. of the gaseous hydrogen is determined from the measured value in the case of determination of the concn. of the gaseous hydrogen. This gaseous hydrogen sensor element substantially eliminates the fluctuations in the detected values by a change in temp. and humidity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平3-287061

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)12月17日

G 01 N 27/406  
27/416

6923-2 J G 01 N 27/58  
6923-2 J 27/46 3 7 1 Z  
6923-2 J 3 1 1 G  
3 1 1 H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 水素ガスセンサ素子

⑯ 特 願 平2-88164

⑰ 出 願 平2(1990)4月4日

⑱ 発 明 者 中 原 毅 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

⑲ 出 願 人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

水素ガスセンサ素子

2. 特許請求の範囲

(1) 電気的に接続された、電解質の含量が異なるプロトン導電体に、水素ガスに対して活性を有する電極を各々接続して構成された素子であって、電解質の含量が少ないプロトン導電体に接続する電極が、電解質の含量が多いプロトン導電体に接続する電極に対して水素に対する感度が低いことを特徴とする水素ガスセンサ素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な水素ガスセンサ素子に関する。

(従来の技術及び問題点)

従来、気体中の水素ガスを検出する方法として酸化物半導体式ガスセンサや電気化学式ガスセンサを利用した方式が採用されてきた。しかしながら、酸化物半導体式ガスセンサをはじめとする固体型ガスセンサは、ヒーターによる加熱が必要な

ため、消費電力が大きく携帯用途に使用しにくい欠点があった。またヒーターを使用するため防爆構造が要求され、大型で高価なものになるといった問題点もあった。一方、室温作動型の電気化学式ガスセンサは、消費電力が小さい反面、電解液を用いた液体型であるため、寿命が短く小型化しにくいといった問題点を有していた。かかる既存センサの欠点を解決するためにプロトン導電性固体電解質を利用した、固体型で常温作動型のガスセンサ素子が提案されている。

例えば、プロトン導電性固体電解質をポリビニルアルコール等の結合剤によって成形したプロトン導電体に検知電極として白金電極を、参照電極として水素に対する活性のない銀電極を接続した水素ガスセンサ素子が提案されている。上記水素ガスセンサ素子は、被検ガスが検知電極と接触したときに生じる起電力を検出器で測定して該被検ガスを検知するものである。

しかしながら、上記のプロトン導電性固体電解質組成物を結合剤を用いて成形したプロトン導電

体を使用した水素ガスセンサは、使用温度が常温であるために、周囲の温度、湿度の変動による影響を受けやすく、感度（検出値）にバラツキが生じ易いという欠点もあった。

（問題点を解決するための手段）

本発明者等は、上記の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、電気的に接続された、プロトン導電性電解質の含量が異なる2種類のプロトン導電体に特定の電極を各々接続することにより、温度・湿度の変化に対して、検出値の変化が極めて少ない水素ガス検知素子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、電気的に接続された、電解質の含量が異なるプロトン導電体に、水素ガスに対して活性を有する電極を各々接続して構成された素子であって、電解質の含量が少ないプロトン導電体に接続する電極（以下、参照電極という）が、電解質の含量が多いプロトン導電体に接続する電極（以下、検知電極という）に対して水素に対する感度が低いものを使用することと特徴とする水

素ガスセンサ素子である。

本発明で用いるプロトン導電体は、プロトン導電性を有するものであれば公知のものが何ら制限なく使用できる。例えば、プロトン導電性固体電解質を結合剤により成形したものが一般的であるが、上記プロトン導電性固体電解質と共に金属イオン導電性固体電解質を使用したものが、該成形体のインピーダンスを低下させ、得られる水素センサ素子における電気的ノイズの影響を低減させ、且つ水素ガスに対する感度を選択的に向上させることができ特に好ましい。

上記プロトン導電性固体電解質としてはその構成要素として水素を含有し、その水素がプロトンとして物質中を移動することによって導電性を発現するものであれば、特に限定されず、公知のものが特に制限なく使用できる。一般に好適に使用されるものを例示すれば、アンチモン酸 ( $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、リン酸ジルコニウム ( $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、リンモリブデン酸 ( $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、リンタングステン酸 ( $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、リン酸ウラニ

ル ( $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、H型ゼオライトで代表される各種の無機イオン交換体、ポリスチレンスホン酸、Nafion（デュボン社の登録商標）で代表される有機高分子イオン交換体等を挙げることができる。上記プロトン導電性固体電解質は、単独、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

また、結合剤としては、プロトン導電性固体電解質の特性を阻害せず、且つ該プロトン導電性固体電解質と混合することによって、これに成形性を付与し得るものであれば公知のものが何等制限なく使用できる。一般には、該プロトン導電性固体電解質粉末の空隙を効率よく充填できる有機結合剤が好適に採用される。具体的には、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。また、結合剤の使用量は、プロトン導電性固体電解質の形状、粒径等によって異なるが、一般には、該プロトン導電性固体電解質100重量部に対して20～100重量部、好ましくは25～50重量部の範囲で使用される。結合剤の使用

量が20重量部未満では、得られるプロトン導電体の強度が低下し、また、100重量部を超える場合にはプロトン導電性が低下する傾向がある。

更に、金属イオン導電性固体電解質は、プロトン導電性を示さず金属イオン導電性を示す固体電解質であれば何等制限なく用いることができる。かかる金属イオン導電性固体電解質を具体的に例示すれば、ポリエチレンオキッド、ポリプロピレンオキッド等のポリエーテル類、及び、Li、Na、K等のアルカリ金属の過塩素酸塩、チオシアニド酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩等の塩よりなる高分子錯体固体電解質、 $\beta$ -アルミナ、 $\beta$ -ガリウム、ナシコン、リシコン等の酸化物固体電解質、ヨウ化銀、塩化銅、ヨウ化銅等のハロゲン化合物固体電解質などが挙げられる。これらの内、特に、高分子錯体固体電解質は、有機結合剤に溶解し、結合剤中に高分散して効率的に作用するため好適である。

上記の金属イオン導電性固体電解質の割合は、結合剤100重量部に対して10～200重量部、

好ましくは30～150重量部の範囲である。本発明において、金属イオン導電性固体電解質は、前記したようにプロトン導電性組成物のインピーダンスを低減させると共に、該プロトン導電性組成物を、ガスセンサの電解質層として用いた場合、水素に対する感度、選択性を著しく向上させ、また、応答性をも改善する効果を示すが、その割合が10重量部未満では、インピーダンスの低減効果、及び上記したガスセンサとしての特性が十分に発現されない。一方、200重量部を超える場合には、インピーダンスの低減効果は著しいが、プロトン導電性組成物としての特性が劣化するため好ましくない。

本発明において、プロトン導電体の製造方法は特に限定されず、プロトン導電性固体電解質、結合剤及び必要により金属イオン導電性固体電解質の性状に合わせて適宜行えばよい。例えば、プロトン導電性固体電解質、結合剤および金属イオン導電性固体電解質が共に粉体の場合には、ボールミル等で十分に混合し、必要に応じて、プロトン導電性

組成物を調整することができる。かかる組成物の成形は、プレス成型が一般に採用される。また、結合剤が液状の場合には、予め金属イオン導電性固体電解質を結合剤に溶解あるいは分散させた後、プロトン導電性固体電解質と混合ペースト状とする方法が好適である。かかる組成物の成形方法としては、調製したペーストを型に注入あるいは印刷等の方法で基板上に形成し、有機結合剤を固化させる方法が一般的である。なお、有機結合剤が、ビニル基やエポキシ基等の重合可能な基を有する単量体の場合は、これを重合硬化させることにより、有機結合剤を溶媒に溶解せしめて液状とした場合は、これを一定の形状にキャストした後、該溶媒を揮発させる方法が一般に採用される。上記成形方法のうち、単量体よりなる有機結合剤を使用し、これを重合硬化させる方法は、溶媒を用いないため、溶媒揮発時のボイドの発生がなく、好適である。

上記プロトン導電体の形状は、公知の形状が特に制限なく採用される。例えば、板状（層状）、

チップ状、棒状等が一般的であり、センサの設計に応じて適宜選択すればよい。

本発明において、上記プロトン導電体は、含有される電解質含量が異なるものを電気的に接続して使用される。

上記した各プロトン導電体の電解質含量の差は、そのプロトン導電性に差が生じる範囲であれば特に制限されないが、本発明の効果を最大限に発揮させるためには、一方のプロトン導電体に対して、他方のプロトン導電体の電解質含量が5重量%以上、好ましくは、10重量%以上異なるように電解質含量を調節することが好ましい。即ち、上記電解質含量の差が5重量%未満の場合は、得られる水素ガスセンサ素子の水素に対する感度が低下する傾向がある。

かかる電解質含量の調整は主としてプロトン導電性固体電解質の含量において行えばよく、金属イオン導電性固体電解質を併用する場合には、該電解質の含有量は、前記した使用範囲内で適宜決定することができる。

また、電解質含量の異なるプロトン導電体を電気的に接続する方法は特に制限されない。例えば、各プロトン導電体を直接接合してもよいが、プロトン導電体の組成に対して不活性の導電体を介して接続することが好ましい。かかる導電体としては、銀、金、カーボン等の被検ガスに対して不活性な材質、白金、パラジウム、ロジウム等の被検ガスに対して活性な材質を使用することができる。なお、導電体として被検ガスに対して活性な材質を使用する場合、該導電体が被検ガスと接触しないように樹脂等で被覆することが好ましい。

上記導電体によりプロトン導電体を電気的に接続する態様は特に制限されない。例えば、該導電体よりなるリード線を使用する態様、該導電体の導電性ペーストを使用する態様、これら組合せた態様等が一般的である。

本発明において、検知電極及び参照電極は、水素ガスに対して活性を有し、且つプロトン導電体に対して不活性の材質であれば特に制限されないが、特に、白金、白金-パラジウム合金、白金-

二酸化スズ複合体、白金—ペロブスカイト型金属酸化物複合体等の白金を含有する材質が好適に使用される。

また、上記電極は、参照電極が検知電極に対して水素に対する感度が低いものを使用することが、本発明の目的を達成するために重要である。

上記感度の差は、得られる水素ガス検知素子の感度を上げるために、大きい程好ましく、更には、本発明の目的とする温度、湿度の変化による検出値(感度)のバラツキをより効果的に防止するためには、各電極の低湿度、低湿度(例えば $-10^{\circ}\text{C}$ )における感度と高湿度、高湿度(例えば、 $50^{\circ}\text{C}$ 、 $95\%\text{R.H.}$ )における感度との差がほぼ等しく、且つ参照電極の高湿度、高湿度(例えば、 $50^{\circ}\text{C}$ 、 $95\%\text{R.H.}$ )における感度が可及的にゼロに近い特性を有する電極材質を夫々選択することが好ましく、前記した白金を含有する電極の材質は、後記する気孔率を変えることにより、かかる特性を有する検知電極及び参照電極を夫々得ることが可能であり、本発明において好適な材

質である。

前記電極材質を夫々検知電極及び参照電極として使用する場合において、各電極に水素ガスに対する感度の差を生じさせる手段は特に制限されないが、上記電極間の気孔率を変える方法が最も好適に採用される。例えば、参照電極の気孔率は30体積%以上、好ましくは $40\sim 80$ 体積%に、また検知電極の気孔率は20体積%以下、好ましくは $3\sim 15$ 体積%となるように形成することが好ましい。上記気孔率の調整はスクリーン印刷法、スパッタ法あるいは無電解メッキにより電極を成形した後に、焼成温度を制御する方法が最も好適に採用される。好適な焼成温度を例示すれば、参照電極を得るための焼成温度として $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ で、また、検知電極を得るための焼成温度として参照電極の焼成温度より $200\sim 700^{\circ}\text{C}$ で高い温度で且つ $1000^{\circ}\text{C}$ 以上の温度が好適に採用される。かかる電極の気孔率が異なることで何故、水素ガスに対する感度が大きく異なるかは明らかではないが、本発明者らは、水素ガスの拡散の差が感度

の差となって現われているものと推察している。

以下、本発明を図面により具体的に説明する。第1図は、本発明の代表的な態様の水素ガスセンサ素子を含む水素ガスセンサ装置の一例を示す概略図である。図において、1及び4はプロトン導電体であり、プロトン導電体1における電解質の含量がプロトン導電体4における電解質の含量より多くなるように調整される。

また上記プロトン導電体1及び4は、導電体3、6及び7によって電気的に接続され、且つプロトン導電体4には、プロトン導電体1に接続された電極(検知電極)2に対して水素に対する感度が低い電極(参照電極)5が接続される。

また、上記水素ガスセンサ素子の出力を検出するための9は検出器、8は絶縁性基板である。

前記検出器9は、上記水素ガスセンサ素子において生じる電気的変化を検出し得るものであれば特に制限されない。例えば、電位差を直接測定するもの、該電位差に基づく内部電位差を測定するもの、該電位差に基づく抵抗変化を測定するもの、

あるいは上記参照電極と検知電極を短絡したときに流れる短絡電流の変化を測定するもの等が一般的である。なお、第1図の検出器9は電位差を直接測定するものでボルテージフォロア10とペンレコーダー11よりなる。また、水素ガス濃度の定量を行う場合には、上記検出器による測定値と水素ガス濃度との関係を予め測定し、これより測定値から水素ガス濃度を求めればよい。

上記検出器を接続した水素ガスセンサ装置の態様は、水素ガスセンサ素子における応答電力を測定し得る態様が制限なく採用される。即ち、上記した第1図に示したように検知電極2と参照電極5に検出器9を接続する態様の他、上記検知電極2と参照電極5を短絡し、導電体7に代えて上記検出器を接続することも可能である。

#### (効果)

以上の説明より理解されるように、本発明の水素ガスセンサ素子は、温度及び湿度の変化による検出値のバラツキがほとんどなく、安定して水素ガスの検出を行うことができる。

また、プロトン導電体の組成として、金属イオン導電性固体電解質を併用した場合には、上記効果をもより向上させることができると共に、一酸化炭素やアルコール等のガスに対する感度を低く抑えながら、水素ガスに対して、高い感度を有し、且つその応答性も速いという効果も発現する。

#### 〔実施例〕

本発明をさらに具体的に説明するために、以下実施および比較例を挙げて説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例において、検知電極の気孔率、ガス感度および水素に対する選択性を以下の方法により測定した。

- ① 検知電極の気孔率：検知電極の表層、中層、下層の3つの層の電子顕微鏡写真を撮影し、電極部と気孔部の面積を算出し各層における気孔部の割合を平均し気孔率と定義した。
- ② ガス感度：ガス導入後、電位が平衡に達したときの値からガス導入前の電位の値を差し引いた値、以下、 $\Delta E M F$ と記す。

上に白金ペーストをスクリーン印刷し、1250℃で焼成することにより検知電極2を形成した。次に同様に白金ペーストをスクリーン印刷、800℃で焼成し参照電極5を形成した。続いて検知電極2上に前記プロトン導電性組成物ペーストのうち電解質含量の低いもの（以下ペーストaと記す）を、参照電極5上に電解質含量の高いもの（以下ペーストbと記す）をそれぞれ印刷し、窒素雰囲気下、120℃、1時間加熱することによって結合剤を固化させプロトン導電体層1を形成した。次に、各プロトン導電体層上に金の導電体3、6を真空蒸着法によって形成し、これらの導電体をリード線よりなる導電体7で短絡してセンサ素子を作製した。

作製したセンサ素子のガス感度の測定は、以下の方法により行った。センサ素子を20℃、65% R. H. に調節したボックスに設置し、ボルテージフォア10を連した後にペンレコーダー-11に接続した。次に、評価するガスの濃度が1000ppmとなるように、それぞれ水素と一酸化炭素をボッ

- ⑤ 水素に対する選択性：水素の $\Delta E M F$ を一元酸化炭素の $\Delta E M F$ で割った値、以下、 $S(H_2)$ と記す。

#### 実施例1、2、比較例1、2

ペンタエリスリトールトリアクリレート60重量部およびトリエチレングリコールギアクリレート40重量部からなる結合剤混合物に、ポリエチレンオキシド（平均分子量350）67重量部および過塩素酸リチウム13重量部からなる金属イオン導電性固体電解質を添加、混合し、溶解させた。次に、結合剤混合物の固化用触媒としてベンゾイルパーオキサイドを更に1重量部加え、混合溶解させて、結合剤と金属イオン導電性固体電解質の混合溶液を調製した。プロトン導電性固体電解質としてアンチモン酸( $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$ )を用い、これに記混合溶液を加え十分に練和することによって電解質含量の異なるプロトン導電性組成物ペーストを2種類調製した。

第1図に示した様に、絶縁性を基板8としてアルミナ基板（縦8.8mm、横6.4mm、厚さ0.6mm）

クス内に注入し、間の電位へ変化する挙動をペンレコーダー-11を用いて観察した。全く同様の測定を、-10℃および50℃、95% R. H. 中でも行った。得られた結果を表1に示した。また、上記素子において、プロトン導電体の組成から金属イオン導電性固体電解質を除いた場合の結果を第1表に併せて示す（実施例2）。

また、比較のため、第1図において、ペーストaを用いた参照電極5側の素子を単独で用いた場合（比較例1）、及び第1図において、ペーストbを用いた、検知電極2側の素子を水素ガスセンサ素子として単独で用いた場合（比較例2）のガス感度も同様に測定し、第1表に併記した。

#### 実施3～5、比較例3

プロトン導電性固体電解質を第2表に示したものに代えた以外は実施例1と同様にして水素ガスセンサ素子を作製し、同様の測定を行った。結果を第2表に示す。なお、第2表の比較例3ではプロトン導電性固体電解質に代えて、プロトン導電性を全く示さない2酸化ケイ素を同様に添加した組

成物を用いて作製したセンサ素子の特性を示した。

#### 実施例 6

実施例 1 で用いた金属イオン導電性固体電解質に代えて、ポリエチレンオキシド (平均分子量 350) 67 重量部、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム 33 重量部からなる金属イオン導電性固体電解質を用いた組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして水素ガスセンサ素子を作製し、同様の測定を行った。その結果、 $-10^{\circ}\text{C}$  における水素 1000ppm および一酸化炭素 1000ppm に対する感度 ( $\Delta EMF$ ) は、それぞれ 181mV および 12mV であり、水素に対する選択性 ( $S(H_2)$ ) は 15.1 であった。また、 $20^{\circ}\text{C}$ 、65% R. H. での水素 1000ppm および一酸化炭素 1000ppm に対する感度 ( $\Delta EMF$ ) は、それぞれ 174mV および 10mV であり、水素に対する選択性 ( $S(H_2)$ ) は 17.4 であった。さらに、 $50^{\circ}\text{C}$ 、95% R. H. での水素 1000ppm および一酸化炭素 1000ppm に対する感度 ( $\Delta EMF$ ) は、それぞれ 153mV および 10mV であり、水素に対する選択性 ( $S(H_2)$ )

は 15.3 であった。

#### 実施例 7 ~ 9

電極材質を第 3 表に示した物質に代えた以外は、実施例 1 と同様にして水素ガスセンサ素子を作製し、同様の測定を行った。結果を第 3 表に示した。  
実施例 10

実施例 1 で作製したセンサ素子を用いて水素に対する濃度特性を測定した。センサ素子を  $-10^{\circ}\text{C}$ 、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $50^{\circ}\text{C}$ 、 $65^{\circ}\text{C}$  R. H. および  $50^{\circ}\text{C}$ 、95% R. H. にそれぞれ調節したボックスに設置し、センサ素子からのリード線をポルテージウォーフを渡した後にペンレコーダーに接続した。次に、水素の濃度がそれぞれ、3.0、10.0、30.0、100.0、3000ppm になるように所定量の水素を順次ボックス内に注入し、電位変化をペンレコーダーにて測定した。各濃度の水素に対するセンサ素子の感度を第 4 表に示した。

第 1 表

	電解質全量 (重量%)		検知電極の気孔率 (体積%)		検知電極の膜厚 (nm)		水素に対する $\Delta EMF$ (mV)		一酸化炭素に対する $\Delta EMF$ (mV)		$S(H_2)$		
	ペースト A	ペースト B	検知電極 A	検知電極 B	$-10^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}$ 65% R. H.	$50^{\circ}\text{C}$ 95% R. H.	$-10^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}$ 65% R. H.	$50^{\circ}\text{C}$ 95% R. H.	$-10^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}$ 65% R. H.	$50^{\circ}\text{C}$ 95% R. H.
実施例 -1	69.0	82.8	57 (800)	1.1 (1250)	173	165	148	11	8	8	15.7	20.6	18.5
実施例 -2	58.8	80.0	60 ( )	1.3 (1250)	55	52	41	19	16	7	2.9	3.3	4.4
比較例 -1	69.0	—	57 (800)	—	134	48	3	33	17	5	4.1	2.8	0.6
比較例 -2	—	82.8	—	1.1 (1250)	318	204	149	49	27	16	6.5	7.6	9.3

第 2 表

	プロトン導電性固体電解質	水素に対する $\Delta EMF$ (mV)			一酸化炭素に対する $\Delta EMF$ (mV)			$S(H_2)$		
		$-10^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}$ 65% R. H.	$50^{\circ}\text{C}$ 95% R. H.	$-10^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}$ 65% R. H.	$50^{\circ}\text{C}$ 95% R. H.	$-10^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}$ 65% R. H.	$50^{\circ}\text{C}$ 95% R. H.
実施例 -3	$Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$	198	181	176	12	9	7	16.5	20.1	25.1
実施例 -4	$HfO_4PO_4 \cdot nH_2O$	142	130	124	10	7	3	14.2	17.7	41.3
実施例 -5	ポリスチレンスルホン酸	125	119	109	18	13	11	6.9	9.2	9.9
比較例 -3	—*)	0	0	0	0	0	0	—	—	—

\*) 2 酸化チタンを添加



第 3 表

	電 極 材 質	検知電極の気孔率 (体積%) (焼成温度 (°C))		水 素 に 対 す る $\Delta EHF$ (mV)			一酸化炭素に対する $\Delta EHF$ (mV)			S (H <sub>2</sub> )		
		参 照 電 極	検 知 電 極	-10°C	20°C 65%R.H.	50°C 95%R.H.	-10°C	20°C 65%R.H.	50°C 95%R.H.	-10°C	20°C 65%R.H.	50°C 95%R.H.
実施例 -7	白金	67 (700)	18 (1100)	152	137	133	14	11	5	10.9	12.5	26.6
実施例 -8	白金 80重量部 パラジウム 20重量部	51 (800)	13 (1250)	161	154	119	26	19	8	6.2	8.1	14.9
実施例 -9	白金 90重量部 二酸化スズ 10重量部	48 (800)	16 (1100)	231	208	192	53	49	30	4.4	4.2	6.4

第 4 表

温 度	$\Delta EHF$ (mV)					
	30 ppm	100 ppm	300 ppm	1000 ppm	3000 ppm	
-10°C	40	66	105	173	230	
20°C, 65%R.H.	37	60	101	165	217	
50°C, 95%R.H.	35	54	90	148	201	

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の代表的な態様の水素ガスセンサ素子を含む水素ガスセンサ装置の概略図である。

1, 4…プロトン導電体、2…検知電極、3, 6, 7…導電体、5…参照電極、8…絶縁性基板、9…検出器、10…ボルテージフォロア、11…ペンレコーダー。

特許出願人 徳山曹達株式会社

第 1 図

